

## Fe-C-Si-X系合金の安定系凝固過程に関する研究

著者	柳澤 平
号	414
発行年	1978
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11363">http://hdl.handle.net/10097/11363</a>

氏 名	やなぎ 柳 ざわ 澤 おさむ 平
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授与 年月 日	昭和 5 4 年 1 月 1 0 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 4 4 年 3 月 広島大学大学院工学研究科機械工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	Fe-C-Si-X系合金の安定系凝固過程に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大平 五郎 東北大学教授 小林 卓郎 東北大学教授 西沢 泰二 東北大学教授 萬谷 志郎

## 論 文 内 容 要 旨

片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の基本系は、Fe-C-Si 3 元系であり、その他にマンガン、磷、硫黄、酸素等の微量元素が含まれる。鑄鉄の品質は、溶解、溶湯処理に続く最終過程の凝固によって左右されることが多いが、他の金属-金属基多元系合金と大きく異なる点は、この材料が黒鉛相を晶出し、この相の晶出過程が微量元素の影響を著しく受けることである。そのために、黒鉛相が極めて複雑な形態と分布をとったり、その晶出が著しく抑制され、準安定系凝固過程を辿ったりする。

今日の鑄鉄材料製造技術の中で、新しいプロセス、新材料の開発はもち論のこと、技術の安定性という点からみても、溶解、溶湯処理、合金添加が鑄造の最終過程である凝固におよぼす影響を明らかにし、本過程の制御技術の要点を把握することは極めて重要である。

溶解、溶湯処理および添加合金の種類と量によって溶湯性状が決定されるが、化学成分量でこれを定量的に評価しようと試みた研究が多数報告されているが、必ずしも成功しているとは言えない。

その大きな理由として、第 1 に、酸素や硫黄のように、他元素と化合物をつくり、化合物状態と溶解状態が存在し得る場合が多くあり、両者ともに凝固過程に著しい影響を与えられられるが、これらを完全に分離した解析がなされていないことがあげられる。

第 2 の理由として、溶湯処理にみられるように、不可逆過程である処理元素の溶解、拡散現象

に付随して生じる種々の現象が明らかにされていないため、最終化学分量でなく、凝固過程の解析の中にこれらの効果をどのように評価してゆくかが明確にされていない点が挙げられる。

第3の理由として、たとえその含有量が微量であっても、凝固偏析によって残液中の濃度を増加させ、その効果が顕著になる多くの元素があるため、初期濃度のみで現象を解析できない点が挙げられる。

Fe-C-Si 系合金における以上3つの問題点を明らかにするため、本研究では、第1、第2の問題に関して、酸素と硫黄をとり挙げ、第3の問題に関して、磷とバナジウムをとり挙げた。

本論文はこれらの結果をとりまとめたものである。以下にその概略を述べる。

## 第1章 緒 論

まず第1章では、本研究の目的と意義を述べ、平衡的立場と速度論的立場の従来の研究を概説し、その問題点を指摘した。

## 第2章 Fe-C-Si 系溶融合金の冷却、接種過程における溶解酸素の挙動

本章では、鑄鉄溶湯と雰囲気、溶湯内の元素間の反応、溶湯処理等で主要な役割を果していると考えられる酸素の挙動を検討した。実験方法として、溶湯や冷却過程における溶解酸素量の変化と挙動を検討した。

酸素濃淡電池法を用いて連続冷却過程の溶解酸素量を測定することにより、炭素-酸素反応とけい素-酸素反応の平衡臨界温度を検出することが可能になった。本実験から、平衡臨界温度以下の冷却過程で、共晶凝固温度まで、 $\text{SiO}_2$  が生成され続けることが明らかにされた。また、臨界温度以上の高温で、 $\text{SiO}_2$  と溶湯が接触すると、 $\text{SiO}_2$  の炭素による還元反応が関与して、 $\text{SiO}_2$  近傍で溶解酸素量が平衡値よりも高くなることが示唆された。

けい素接種直後に、溶解酸素量は急激に低下し、その後わずかに増加して、一定値になる。この溶湯を冷却すると、冷却過程で溶解酸素量の減少が著しい。これらの現象の理由は明らかでないが、接種は基本的に脱酸過程を含んだ現象であると結論される。

## 第3章 Fe-C-Si 系溶融合金のけい素接種の機構

本章では、Fe-C-Si 系溶融合金中のけい素の拡散、溶解過程におけるけい素と炭素の相互作用を明らかにするため、低けい素濃度領域における拡散路を求め、これを高けい素濃度 Fe-Si 合金と鑄鉄との相互拡散路と比較し、さらに、接種剤添加後の溶解、拡散路の観察から、鑄鉄に対するけい素系接種機構を炭素とけい素の相互作用に注目して考察した。

低炭素 (0.4 ~ 1.7 %C)、低けい素 (0.4 ~ 3.6 %Si) 濃度範囲内での炭素、けい素の相互拡散と鑄鉄 (4.4 %C) と高けい素濃度 Fe-Si 合金 (3.4 %Si, 7.4 %Si) の相互拡散過程は、特徴的な相異を示す。前者では、両元素の著しい相互作用は認められないが、後者では、炭素は高けい素濃度側へ拡散侵入せず、Fe-Si 系合金から鑄鉄側へのけい素の一方的な拡散が過程を支配する。その結果、2つの炭素過飽和領域が形成される。

接種後の焼入れ実験においては、前記2つの領域のうち、約10%Si付近の過飽和領域が観察された。けい素系接種では、この炭素過飽和領域に存在する $\text{SiO}_2$ 粒子界面に黒鉛の微結晶が核生成するものと考えられる。

#### 第4章 Fe-C-Si系合金の凝固過程におけるけい素系接種剤中の微量元素の挙動

本章では、けい素よりも酸素との親和力の強い第3元素を含んだFe-Si系接種剤を溶製し、片状黒鉛鑄鉄とマグネシウム処理球状黒鉛鑄鉄に対する接種効果を調べ、これら微量元素の挙動を考察した。

けい素よりも酸素との親和力の強い第3元素をFe-Si系接種剤中に添加すると、片状黒鉛鑄鉄のジルコニウムを除いて、接種効果が増す。これから、接種時の脱酸過程にともなう鑄鉄溶湯の性状変化とそれによる接種効果の改善の機構が示唆された。

#### 第5章 Fe-C-Si系溶融合金からの黒鉛の結晶成長過程における酸素の挙動

鑄鉄中黒鉛の片状から球状への形態変化を理解するには、結晶化が起る時の酸素の挙動を把握することが重要と考えられる。そこで本章では、低硫黄Fe-C-Si系合金を高真空中で加熱し、溶解後、一定温度で保持、冷却することによって、溶湯の真空中保持過程における溶解酸素量の変化をジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池で追跡するとともに、凝固過程を熱分析と組織観察で調べ、これから、球状化処理も接種処理もしないFe-C-Si系合金の安定系凝固過程、特に黒鉛の結晶成長過程における酸素の影響を検討した。

Fe-C-Si系合金を真空溶解すると、溶け落ち後から沸騰を開始し、一旦溶解酸素量は増加した後、徐々に減少し始め、沸騰が終了して酸化膜が消滅するときから溶解酸素量は一定値に落ち着く。真空中保持によって、溶解酸素量が低下し、一定値に落ち着くころから、凝固温度が低くなり、過冷度が大きくなる。これにともなって、黒鉛は片状から球状へと変化する。溶解酸素量の変化にともなう凝固組織の変化を $\text{SiO}_2$ の不均質核作用と酸素の黒鉛結晶面への吸着作用から説明した。

#### 第6章 Fe-C-Si系溶融合金からの黒鉛の結晶成長過程における硫黄の挙動

鑄鉄中の硫黄の作用は、片状黒鉛の粗密と球状黒鉛の形状に著しい影響をおよぼす。片状黒鉛と球状黒鉛では、内部構造上に基本的な違いがあるが、硫黄のこれらの作用は、結晶学的に共通の機構で説明されるべきものと考えられる。そこで本章では、まず黒鉛の晶出条件を制御しながら細い黒鉛棒によって溶湯表面から初晶黒鉛を上方に引き上げて取り出す方法をくふうし、初晶黒鉛の結晶成長過程を観察したが、特に黒鉛の内部構造を支配する主要因子である硫黄の影響を冷却速度との関連で明らかにした。

成長した黒鉛結晶は薄片状の単結晶で、基底面間に種々の角度の回転境界欠陥を含んでいる。引き上げ速度の増加によって、基底面上の成長点密度は著しく増加し、硫黄の添加によって減少する。前者は過飽和度の増加のためであり、後者は、ステップ面に吸着した硫黄原子のステップ

進行に対する妨害作用によるものである。以上の結果から、吸着元素はc軸方向の成長を著しく抑制するものと考えられる。

## 第7章 Fe-C-Si 系合金の凝固過程における偏析元素の挙動

本章では、黒鉛化促進元素の磷と黒鉛化抑制元素のバナジウムをとり挙げ、これらの元素が偏析濃化過程で黒鉛の結晶化におよぼす影響を検討した。

Fe-C-Si 系合金に磷とバナジウムが含まれると、共晶凝固過程中、安定系から準安定系へ遷移を起こし、板状セメントライトが生成される。この板状セメントライトの生成は、磷量、バナジウム量およびけい素量と冷却速度の影響を受け、磷量やけい素量が多くなったり、冷却速度が小さくなると、板状セメントライトの生成に必要なバナジウム量が増加する。磷およびバナジウムの作用は、平衡温度間隔に対する効果と過冷度-成長速度関係に対する効果が考えられるが、バナジウムやけい素の場合、前者の効果で説明され、磷の場合、後者を考慮しなければならない。

## 第8章 Fe-C-Si 安定系共晶凝固過程のシミュレーション

前章までは、Fe-C-Si 系合金の共晶凝固過程におよぼす微量元素の影響を個々の元素について実験的に検討してきたが、本章では、連続冷却過程におけるFe-C 2元系合金の安定系凝固過程を古典的核生成理論と共晶成長の理論から電子計算機でシミュレーションする方法を確立した。

本計算より、Fe-C系共晶合金の連続冷却過程における凝固過程は、造核粒子数、界面エネルギー、成長の速度係数および冷却速度の影響を強く受けることが明らかになった。

## 第9章 Fe-C-Si 安定系凝固過程における第4元素Xの作用機構に関する考察

本章では、本論文のまとめとして、一般的に第3元素が安定系凝固過程にどのような影響をおよぼすかを前章のシミュレーションの結果をもとに考察してみた。

炭素の活量を上げるけい素の強い黒鉛化作用は、酸素との反応で $\text{SiO}_2$ を生成し、造核粒子数を増すことと、結晶化の駆動力を増加させることによって黒鉛の核生成を著しく促進させるためと理解される。けい素接種は、この両作用を同時に生起させる過程であると解釈されよう。またけい素は、結晶化の駆動力の増加を通してだけでなく、脱酸によって溶解酸素を除去し、酸素の成長阻害作用をとり除くことによって結晶成長をも促進させる。

溶解酸素や硫黄の結晶成長に対する作用は、黒鉛結晶の異方性を考慮して考察しなければならない。これらの元素は、黒鉛の形態変化のみならず、結晶成長速度にも吸着作用を通して著しい影響をおよぼすと考えられるが、現在核生成速度におけると同様に、吸着作用の定量的な評価の方法は見当らない。

磷も炭素の活量を上げるので、結晶化の駆動力を増加させるが、他の元素と反応生成物をつくらないので、核生成速度を著しく増加させるとは考えられない。この元素はむしろ、結晶化の駆動力を通して結晶成長促進の作用に寄与していると考えられる。

逆にバナジウムは、炭素の活量を下げる元素の例であるが、結晶化の駆動力を低下させることによって、核生成、結晶成長ともに抑制するものと考えられる。

## 第 10 章 総 括

本章は以上の結果を総括したものである。

## 審 査 結 果 の 要 旨

鑄鉄はFe-C-Si 3 元系を基礎とし、酸素、いおうその他の微量不純物を含んでいる。凝固時の黒鉛の分布と形態にはこれら微量元素が著しく影響するが、従来は凝固後の組織観察、分析などによってその効果を考察していた。これは熔融状態でこれらの元素の存在状態、さらに凝固に際してのその挙動の解明が困難なこと、また溶湯処理などの不可逆不平衡状態での現象が明らかにされていないことなどによるためであった。

著者はFe-C-Si 合金中の主として酸素といおうについて上記の問題点を明らかにし、また凝固に際して偏析の著しい磷とバナジウムについて黒鉛の晶出過程に対する影響を研究したが、本論文はその成果をまとめたもので全編10 章より成っている。

第1 章は緒論で本研究の目的と意義とを述べている。

第2 章ではこの系の合金の熔融状態からの冷却、溶湯処理過程における溶解酸素の挙動についての研究結果を説明している。酸素濃淡電池を使用して溶解酸素量を測定し、炭素-酸素反応、けい素-酸素反応の温度変化の測定から、この平衡臨界温度以上では炭素による還元反応によってSiO<sub>2</sub> 近傍で溶解酸素量がけい素-酸素平衡値より高くなることを示唆している。

第3 章では溶融合金へのけい素接種の機構を検討した結果を述べている。溶融合金中へのけい素の拡散、溶解過程におけるけい素と炭素との相互作用を明らかにし、けい素-鉄の接種では高けい素側には炭素の拡散は進行せず、鑄鉄側へのけい素の拡散が支配的であることを示して接種の機構を解明している。

第4 章ではけい素系接種剤中の微量元素の挙動について述べているが、けい素と比較して酸素との親和力が大きい小さいかに関連して接種に際しての脱酸効果を論じている。なお併せて片状、球状黒鉛の晶出にも言及している。

第5 章では黒鉛の結晶成長過程における酸素の挙動についての研究結果を述べている。大気中、真空中で溶解の全過程での溶解酸素量の変化を追跡し、併せて熱分析、組織観察の結果から溶解酸素量と凝固温度、黒鉛形状の変化を関連づけ、これをSiO<sub>2</sub> の不均質核生成作用と酸素の黒鉛結晶面への吸着作用から説明している。

第6 章はいおうに関して前章同様に黒鉛の成長過程におよぼす影響を述べたものである。

第7 章では黒鉛化促進元素の磷と阻害元素のバナジウムを例にとり、その偏析が黒鉛の晶出過程にどう影響するかを研究した結果を記している。

第8 章ではこの合金の連続冷却過程で、核生成理論と共晶成長の理論を導入してシミュレーションを行い、その結果凝固過程は核粒子数、界面エネルギー、成長の速度係数および冷却速度の影響を強く受けることを明らかにしている。

第9 章では前章の結果に基づいて他元素の影響を整理し、実験結果と併せて考慮した経過を述べている。

第10 章は総括である。

以上要するに、本論文はFe-C-Si 系合金の安定系凝固に関して微量元素ことに酸素、いおうについての複雑な影響を熔融状態から凝固に至るまでを追跡して鑄鉄の凝固機構に関して新知見を加えたものであって、得られた成果は金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。